

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-188073

(43)Date of publication of application : 08.07.1994

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
C23C 14/06
H01L 31/04
H01L 31/0344
// C09K 11/06

(21)Application number : 05-195948

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1993

(72)Inventor : SHOJI TAKESHI
MORI YOSHIHIKO

(30)Priority

Priority number : 04216888 Priority date : 14.08.1992 Priority country : JP

(54) ORGANIC FILM ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce non-light emitting parts in a light emission surface, and improve light emission efficiency in an organic electroluminescent element having an organic layer between a positive electrode and a negative electrode by providing an island-like silver distribution layer between the organic layer and the negative electrode.

CONSTITUTION: In an organic electroluminescent element having an organic layer between electrodes comprising a positive electrode and a negative electrode, a silver distribution layer which is seen like an island by observation by a scan type electron microscope or a transmission type electron microscope is provided between the layer most on the negative electrode side and the negative electrode. The organic electroluminescent element emits light when holes charged from the positive electrode and electrons charged from the negative electrode are recombined with each other in a light emission layer, where charge of the electrons have effects of an interface condition because it is performed at the interface between the negative electrode and the organic layer. By providing the silver distribution layer at the interface between the negative electrode and the organic layer, tightness between the negative electrode and the organic layer is improved to form a new hierarchy at the interface. As a result, non-light emitting parts in the light emission surface can be reduced, thereby light emission efficiency can be improved regardless of what is used for material of the negative electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.12.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3229079
[Date of registration]	07.09.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-188073

(43)公開日 平成6年(1994)7月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22				
C 2 3 C 14/06		N 9271-4K		
H 0 1 L 31/04				
		7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	D
		7210-4M	31/ 08	T
審査請求 未請求 請求項の数7(全13頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-195948

(22)出願日 平成5年(1993)8月6日

(31)優先権主張番号 特願平4-216888

(32)優先日 平4(1992)8月14日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 庄司 剛

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 森 吉彦

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 有機膜素子

(57)【要約】

【目的】 動作性能、動作安定性に優れた有機膜素子を得る。

【構成】 陽極と陰極の間に一以上の層を有する有機膜素子において、陽極および陰極の少なくとも一方の電極と両電極に挟まれた一以上の層との間に島状の銀分布層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対する電極間に一以上の層を有する有機膜素子において、この相対する電極の少なくとも一方とこの相対する電極に挟まれた一以上の層との間に島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機膜素子。

【請求項2】 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が有機物からなる蛍光物質を含み、該有機層と上記陰極との間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

【請求項3】 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が上記陽極側から順次正孔注入層、発光層の積層構造であり、該発光層と上記陰極との間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

【請求項4】 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が上記陽極側から順次発光層、電子注入層の積層構造であり、該電子注入層と上記陰極との間に平均膜厚1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

【請求項5】 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が上記陽極側から順次正孔注入層、発光層、電子注入層の積層構造であり、該電子注入層と上記陰極の間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

【請求項6】 陽極と陰極からなる電極間に一以上の接合面を有する受光素子において、上記陰極と該陰極に接する層の間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする受光素子。

【請求項7】 陽極と陰極からなる電極間に該陽極側から順次正孔輸送層、電子輸送層を積層した構造の光起電力装置において、上記陰極と該電子輸送層との間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする光起電力装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機EL素子などの発光素子や太陽電池や受光素子などの有機膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロニクス技術の目覚ましい発展とともに、多種多様な新たな機能をもった有機膜素子が開発されている。たとえば、受光素子として、太陽電池、ホトダイオードなどがあり、発光素子としてエレクトロルミネッセンス(EL)素子、LED、半導体レーザなどがある。これらの素子の構造は一般に陽極と陰極の間に一以上の層(以下、機能層と呼ぶ。)を有

しており、その動作過程において電極と機能層の界面でキャリアの移動をとまう。

【0003】 その一例として有機のEL素子について説明する。有機のEL素子は、有機蛍光体を対向電極ではさんで構成されており、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が、発光層内で再結合するときに発光するものである。このような素子には、発光体として例えばアントラセンのような有機蛍光体の単結晶や蒸着法により形成された薄膜の利用が試みられたが、キャリアである正孔あるいは電子の密度が非常に小さく、キャリアの移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため効率のよい発光が得られず、消費電力や輝度の点で満足できるものとなっていない。

【0004】 さらに、陽極と発光層の間に正孔注入層を設け、キャリアである正孔の密度をあげることにより、各層で機能分離した構造を有する積層型の有機EL素子で高い発光効率が得られることを、特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報で提案している。さらに、特開昭63-264692号公報においては正孔注入輸送層と陰極の間に設ける発光層をホール及び電子の両方の注入を持続することができる単一の有機質ホスト物質と少量の蛍光物質により構成することにより、広い範囲で発光波長を制御でき、高い発光効率が得られることが知られている。

【0005】 一方、本発明者らは上述した発光層、正孔注入層など機能分離した層構造をもつ積層型の有機のEL素子に対し、特開平4-212286号公報で蛍光物質、陽極から注入される正孔を移動し該蛍光物質に正孔を与える化合物(正孔移動供与剤)および陰極から注入される電子を移動し該蛍光物質に電子を与える化合物(電子移動供与剤)などの機能材料を混合させた有機物からなる層(有機層)を陽極と陰極の間に設けた分散型電界発光素子において、高効率な発光特性を有し、安価でかつ製造容易な有機のEL素子を提案している。

【0006】 しかしながら、これらの有機のEL素子においては、一般に陰極と有機層の中で最も陰極側の層(陰極と接する層)との密着力が乏しいため、外力や陰極そのものの内部応力などにより剥離しやすく、その結果、発光面内の所々に未発光部分ができたり、電子の注入が阻害されやすく安定して高い発光効率が得られないという問題であった。

【0007】 また別の例として、太陽の光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池においても電極と機能層の界面でのキャリアの移動過程が素子の特性を左右し、変換効率はまだまだ低いのが現状である。その他の光電変換素子においても電極と機能層の間のキャリア移動過程が円滑でなく、素子の特性を低下させている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように有機膜素

子が種々提案されているが、これまで提案されている素子では、特に、電極と機能層間のキャリアの移動が円滑でないなどの問題があり、動作性能や動作安定性、信頼性に改良の余地が残されている。本発明は、電極と機能層の界面でキャリア移動過程をとまなう素子において、少なくとも一方の電極と機能層の界面に島状の銀分布層を設けることにより、上記素子が動作する際に円滑なキャリア移動を可能とし、その結果として、従来より優れた動作性能、動作安定性、信頼性を有する有機膜素子を提供するものである。

【0009】本発明は多くの有機膜素子に適用することができるが、特に効果の大きい有機膜素子として有機EL素子や太陽電池やホトダイオードを挙げることができる。たとえば、有機のEL素子においては、発光時の未発光部分が少なく、発光の均一性に優れ、しかも高効率な有機のEL素子を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機膜素子の動作性能や動作安定性、信頼性を向上させるために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成した。すなわち本発明は以下のとおりである。

1. 相対する電極間に一以上の層を有する有機膜素子において、この相対する電極の少なくとも一方とこの相対する電極に挟まれた一以上の層との間に島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機膜素子。

2. 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が有機物からなる蛍光物質を含み、該有機層と上記陰極との間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

3. 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が上記陽極側から順次正孔注入層、発光層の積層構造であり、該発光層と上記陰極との間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

4. 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が上記陽極側から順次発光層、電子注入層の積層構造であり、該電子注入層と上記陰極との間に平均膜厚1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

5. 陽極と陰極からなる電極間に有機層を有する有機のEL素子において、該有機層が上記陽極側から順次正孔注入層、発光層、電子注入層の積層構造であり、該電子注入層と上記陰極の間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする有機のEL素子。

6. 陽極と陰極からなる電極間に一以上の接合面を有する受光素子において、該陰極と該陰極に接する層の間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする受光素子。

7. 陽極と陰極からなる電極間に該陽極側から順次正孔輸送層、電子輸送層を積層した構造の光起電力装置において、上記陰極と該電子輸送層との間に平均膜厚が1Å以上280Å以下の島状の銀分布層を設けたことを特徴とする光起電力装置。

【0011】本発明は、陽極と陰極の少なくとも一方の電極と機能層との界面に走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡の観察で島状に見える銀分布層を設けることにより、円滑なキャリア移動を可能とし、その結果として従来より優れた動作性能、動作安定性、信頼性を有する電子デバイスが得られる。より好ましくは陽極と陰極の間に設ける機能層の最も陰極側の層（機能層が複数の場合は陰極と接する層）と陰極との界面に、走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡の観察で島状に見える銀分布層を設ければ著しく動作性能に優れ、さらに、動作安定性、信頼性に優れた有機膜素子が得られる。

【0012】その中で代表例として有機のEL素子について言えば、有機のEL素子を発光させた時にみられる未発光部分の割合を低減させるため、あるいは素子の発光効率を向上させるために鋭意研究を重ねた結果、陽極と陰極の間に設ける有機層の最も陰極側の層（有機層が複数層の場合は有機層の中で陰極と接する層）と陰極との間に、走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡の観察で島状に見える銀分布層を設ければ、発光面内の未発光部分の割合を低減することができ、さらに、使用する陰極材料に関わらず高い発光効率を呈する有機のEL素子が得られる。この原因は明かではないが有機層と陰極との間に島状の銀分布層を設けることにより有機層と陰極との密着力が向上すると同時に、界面に新しい準位が形成されるためと考えられる。

【0013】以下、本発明について有機EL素子を中心に、さらに詳細に説明する。有機のEL素子は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が発光層内で再結合するときに発光するものであり、電流注入型の発光素子と呼ばれる。この時、電子の注入は陰極と有機層の界面で行われ、これまでは陰極からの電子の注入効率は陰極材料の仕事関数が小さいほど大きく、結果的に素子の発光効率が高くなると考えられてきた。しかし、電子の注入は陰極と有機層との界面で行われるので、仕事関数以外にも陰極と有機層との界面状態、たとえば、陰極と有機層との密着力、有機層表面の形状、陰極と有機層との界面の不純物の影響などにより左右されることがある。

【0014】本発明は有機層と陰極との界面に島状の銀分布層を設けることにより陰極と有機層の界面状態を向上させることができ、その結果、従来までに数多くみられた発光面内の未発光部分の割合を低減することができる。さらに同時に、陰極と有機層との界面に島状の銀分布層を設ければ使用する陰極材料に関わらず高い発光効率を呈する有機のEL素子を得ることができる。

【0015】本発明における有機のEL素子は、絶縁性支持体上の陽極に有機層を形成し、ついで連続膜状にならないように島状の銀分布層を形成し、さらに陰極を形成すればよく、あるいはその逆の順序でもよい。島状の銀分布層については、後述するさまざまな構造の有機層に対して使用することができ、有機層の中で最も陰極側の層と陰極の間に設ける。たとえば、順次、陽極、正孔注入層、発光層、陰極の構成である有機層二層型の有機のEL素子の場合には該発光層と陰極の間に島状の銀分布層を設ける。また、順次、陽極、発光層、電子注入層、陰極の構成である有機層二層型の有機のEL素子の場合には該電子注入層と陰極の間に島状の銀分布層を設ける。さらに、順次、陽極、正孔注入層、発光層、電子注入層、陰極の構成である有機層三層型素子の場合には電子注入層と陰極の間に島状の銀分布層を設ければよい。

【0016】有機層と陰極の間に設ける島状の銀分布層の形成方法は蒸着でもスパッタでもよく、たとえば、蒸着の場合は水晶振動子で膜厚をモニターしながら形成する。本発明における島状の銀分布層は平均膜厚が1Å以上280Å以下であることが必要であり、好ましくは1.5Å以上250Å以下である。1Å未満であれば島状の銀による発光面内の未発光部分の割合を低減する効果および発光効率を向上する効果は少なく、逆に、280Åより厚いと銀は島状にならず連続膜になり、その結果、発光面が不均一発光し、明発光部分と暗発光部分ができる。本発明において島状の銀分布層とは、図1の走査型電子顕微鏡写真に示すような島状の連続膜でない状態、 $0.25\mu\text{m}^2$ (500nm×500nm)の面積に対する銀が存在しない空隙部分の面積の割合が少なくとも1%以上、99.95%以下の状態をいう。このような状態は容易に走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡で観察することができる。

【0017】また、有機層と陰極の間に島状の銀分布層を設けることにより、陰極材料の種類に関わらず発光面内の未発光部分の割合を低減する効果および発光効率の向上効果を得ることができる。したがって、有機のEL素子の安定性や半田付け性などさまざまな要求に応じて任意に陰極材料を選択することができる。陰極材料としては、導電性を有するものであればどんな金属でもよく、単体でも複合体でもよい。また、陰極構造も単層でも2層以上の積層構造でもよい。たとえば、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Tc、Ru、Rh、Pd、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、Tl、Pb等が挙げられる。また、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の希土類単体、さらにMg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、Li、K、Rb等のアルカリ金属あるいは上述した元素を複合した半透明または不透明電極が挙げら

れる。特に、仕事関数の比較的小さいMgなどのアルカリ土類金属やSmなどの希土類金属などを用いる場合には仕事関数の比較的大きな金属たとえば金、銅、アルミニウム、白金、銀などの金属と複合体を形成して陰極としてもよい。さらに、これら陰極の上に保護層として化学的に安定な金属たとえば金、銀、銅、アルミニウム、白金などを保護層として1層以上積層してもよい。

【0018】本発明における有機層（有機物からなる層）は、陽極と陰極の間に有機物からなる蛍光物質を含んでいけばよい。蛍光物質としては、色素レーザー用の色素、蛍光増白剤あるいは紫外線照射により蛍光を示す化合物の中から任意に用いることができるが、希薄溶液中での蛍光量子収率が10%以上のものが好ましい。10%以下ではEL素子としたときに高い発光効率を得られない。また、有機層は一層構造でも二層構造でも三層構造でもよく、必要に応じて四層以上の構造でもよい。また、有機層の形成方法は塗布でも蒸着でもよい。

【0019】有機層が一層構造の場合は、たとえば蒸着や塗布により蛍光物質単体で有機層を形成してもよいし、必要に応じて蛍光物質を含有する複合体として有機層を形成してもよい。たとえば蛍光物質を例示すれば本発明者らが特開平2-195683号公報で発光層として挙げている以下のような化合物を使用してもよい。ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ポリメチン系、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、8-ヒドロキシキノリノンおよびその誘導体の金属錯体、ルテニウム錯体、希土類錯体およびこれらの誘導体などである。また、本発明者らが特開平4-212286号公報で提案している塗布による分散型電界発光素子に用いる有機層（蛍光物質、正孔移動供与剤、電子移動供与剤からなる有機層）を使用してもよい。あるいは、本発明者らが特願平4-6759号において提案している有機発光素子に使用している発光層（正孔移動供与剤と電子移動供与剤と蛍光物質からなる層）と一重項酸素クエンチャーを含有する層からなる有機層を使用してもよい。

【0020】さらに、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）、ポリ（2,5-ジアルコキシ-P-フェニレンビニレン）（HOPPV）、ポリチエニレンビニレンなどの導電性高分子を用いてもよい。有機層が二層構造の場合は、たとえば、上述した蛍光物質単体や蛍光物質を含有する複合物質を発光層とし、該発光層と陽極の間に正孔注入層（正孔移動性化合物を含む層）、あるいは該発光層と陰極の間に電子注入層（電子移動性化合物を含む層）を設けて有機層としてもよい。より好ましくは、本発明者らが特開平1-74988号公報に提案している発光層と正孔輸送層からなる有機層を用いてもよいし、特開昭63-264692号公報に提案されているホール注入輸送層と発光層からなる有機層や特開昭59-194393号公報に提案されている正孔インジェクション

ン帯域と有機発光帯域からなる有機層や特開昭57-51781号公報に提案されている正孔注入帯域と発光帯域からなる有機層を用いてもよい。

【0021】正孔注入層として用いられる好ましい正孔移動性化合物としては、イオン化ポテンシャルが8 eVより小さく、 $1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度における正孔移動度が $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上の化合物が用いられ、具体的な例として特開平4-212286号公報に示されている様な化合物を挙げることができる。より好ましくは、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、オキサジアゾール類、ヒドラゾン系化合物、フタロシアニン類、縮合多環芳香族化合物など正孔移動性を有することが知られた化合物が用いられ、正孔移動性化合物と高分子結着剤の機能を兼ね備えたものとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(4-ジフェニルアミノフェニルメチルメタクリレート)、ポリ(4-ジフェニルアミノフェニルメタクリレート)などのポリマー、ポリ(フェニルメチルシリレン)などのポリシリレンなどを挙げることができる。これらの正孔移動性化合物は一種だけでもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、正孔注入層は2層以上でもよい。

【0022】電子注入層に用いることのできる電子移動性化合物としては、電子親和力が0.1 eVより大きい化合物が好ましく、具体的な例として特願平4-6759号に示されているような化合物を挙げることができる。より好ましくは、2-(4'-tert-Bチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)オキサジアゾールなどのオキサジアゾール誘導体、2-(1-ナフチル)-5-フェニルオキサゾールなどのオキサゾール誘導体、2-スチリルナフト[1, 2-d]オキサゾールなどのスチリル化合物、ビニレン化合物、1, 1, 4, 4-テトラフェニルプタジエンなどのジアリールプタジエン類、スチルベンなどのスチルベン化合物などであり、電子移動性化合物と高分子結着剤の機能を兼ね備えたものとして、1, 3, 4-オキサジアゾール骨格を主鎖あるいは側鎖に含む重合体などを挙げることができる。

【0023】さらに、ビレン、ペリレン、ペンタセン、ルブレンなどの縮合多環芳香族化合物およびこれらのC1~C20アルキル置換体などが挙げられる。これらの電子移動性化合物は一種だけでもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、電子注入層は二層以上でもよい。有機層三層構造の場合は、上述した有機層一層の陰極側に電子注入層を設け、陽極側に正孔注入層を設けて両方で挟み込み、有機層を三層構造にしてもよ

い。この場合の有機層としては本発明者らが特開平2-255788号公報で提案している正孔注入輸送層、発光層、正孔阻止層を陽極側から順次積層した構造の有機層を用いることができる。このとき、正孔注入輸送層は正孔注入層として、また正孔阻止層は電子注入層として使用することができる。

【0024】絶縁性支持体としては、特に限定はなく、ポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの可とう性の支持体でもガラスでもよい。陽極としては絶縁性支持体上に形成された透明あるいは不透明な導電性物質が用いられるが、陰極が不透明な場合には陽極および支持体は透明である必要がある。特に好ましい例としては、酸化銅、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性酸化物あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどを挙げることができる。

【0025】本発明の有機のEL素子は、カラーディスプレイやフラットパネルディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライト、複写機用の除電光源やプリンター用光源のようなOA機器用として、車載用ディスプレイやストップランプ等の自動車用部品として、あるいは方向指示機やテールランプのような自動車用部品として、さらには玩具用発光素子や道路工事用夜間表示など通常の発光素子が用いられているような多くの用途に用いることができる。さらに、蛍光物質の選択によって種々の発光色が得られることからフルカラーディスプレイにも使用することができる。

【0026】以上、本発明の代表例として有機のEL素子について詳細に説明したが、これは本発明における一例に過ぎず、本発明をなんら制限するものではない。たとえば、電子輸送層と正孔輸送層を積層した構造の光起電力装置において、陰極と電子輸送層の界面に島状の銀分布層を形成すれば、良好なダイオード特性あるいは変換効率を有する光起電力装置として使用することができる。さらに、ホトダイオードにも本発明を適用すれば従来より優れた受光性能が得られる。

【0027】それ以外にも本発明は素子の動作過程において電極と機能層の間でキャリアの移動をとまなう有機膜素子に適用でき、機能層としても多種多様なものを用いることが可能である。

【0028】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0029】

【実施例1】ITOガラス[HOYA(株)製]を、アセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置[センエンジニアリング(株)製PL-10-110]で5分間洗浄した。このITOガラス上に正孔移動供与

剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)〔BASF社製、Luvican M170〕1重量部、電子移動供与剤としてペリレン0.12重量部、蛍光物質として3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)0.02重量部を含む1,2-ジクロロエタン溶液からの浸漬塗工により1000Åの厚さに有機層を形成した。ついでその有機層の上に、膜厚を水晶振動子(MAXTEK社 P/N103200 QTY-5)でモニターしながら、平均膜厚3Åになるように銀分布層を蒸着する。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$)当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は99.5%であった。さらにその上に陰極としてアルミニウムを1500Å蒸着により積層する。この際、素子の発光面積はシャドーマスクを介して 0.1cm^2 の面積に規定した。このようにして作製した素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1cm^2 当りの未発光部分の占める割合は0%であり、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で発光させた時の輝度は $140\text{cd}/\text{m}^2$ と高い発光効率を示した。

【0030】

【比較例1】実施例1において、有機層と陰極の間の銀分布層を設けず、Alを1500Å蒸着する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1cm^2 当りの未発光部分の占める割合は10%であり、しかも $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で発光させた時の輝度は $1\text{cd}/\text{m}^2$ と著しく低い発光効率であった。この結果から明らかなように、有機層と陰極の間に銀が島状に存在することにより、素子の発光面の未発光部分の占める面積割合を大幅に低減することができ、さらに素子の発光効率を大幅に向上することが可能である。

【0031】

【比較例2】実施例1において、有機層と陰極の間に設ける銀分布層の平均膜厚を300Åにした以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。なお、この時の銀は走査型電子顕微鏡の解析により島状ではなく連続膜になっていた。この素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で発光させたところ、発光面で輝度分布がみられた。輝度は明部分が $150\text{cd}/\text{m}^2$ と高い発光効率であったが、暗部分は $20\text{cd}/\text{m}^2$ と低い発光効率であった。この結果から明らかなように、発光面が均一で発光時の未発光部分が少なく、かつ高効率な素子を得るためには有機層と陰極の間に銀を島状に設けなければならないことがわかる。

【0032】

【実施例2】実施例1において、有機層と陰極の間に設

ける銀分布層の平均膜厚を10Åにし、さらに陰極材料としてアルミニウムの代わりに金を2000Å蒸着する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$)当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は93%であった。この素子にITOガラスを陽極として窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1cm^2 当りの未発光部分の占める割合は0.5%であり、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で発光させた時の輝度は $80\text{cd}/\text{m}^2$ と高い発光効率を示した。

【0033】

【実施例3】実施例1において、有機層と陰極の間に設ける銀分布層の平均膜厚を30Åにし、さらに陰極材料としてアルミニウムの代わりに銅を1800Å蒸着する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。このとき、銀分布層は走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$)当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は77.5%であった。この素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1cm^2 当りの未発光部分の占める割合は0.3%であり、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で発光させた時の輝度は $100\text{cd}/\text{m}^2$ と高い発光効率を示した。

【0034】

【実施例4】実施例1において、有機層と陰極の間に設ける銀分布層の平均膜厚を250Åにし、さらに陰極材料としてアルミニウムの代わりにMgを2500Å蒸着する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$)当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は5.5%であった。この素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1cm^2 当りの未発光部分の占める割合は0.4%であり、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で発光させた時の輝度は $140\text{cd}/\text{m}^2$ と高い発光効率を示した。

【0035】

【実施例5】実施例1において、有機層と陰極の間に設ける銀分布層の平均膜厚を1.5Åにし、さらに陰極材料として、アルミニウムの代わりにSmを3000Å蒸着する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$)当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は99.7%であった。この素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色

に発光し、全発光面積 0.1 cm^2 当りの未発光部分の占める割合は 0.2% であり、 10 mA/cm^2 の電流密度で発光させた時の輝度は 120 cd/m^2 と高い発光効率を示した。

【0036】

【実施例6】実施例1において、有機層と陰極の間に設ける銀分布層の平均膜厚を 3 Å にし、さらに陰極材料として、アルミニウムの代わりにマグネシウムと銀の原子比が $10:1$ になるように 3200 Å 蒸着する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\text{ }\mu\text{m}^2$ ($500\text{ nm}\times 500\text{ nm}$) 当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は 99.5% であった。この素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1 cm^2 当りの未発光部分の占める割合は 0.2% であり、 10 mA/cm^2 の電流密度で発光させた時の輝度は 160 cd/m^2 と高い発光効率を示した。

【0037】

【比較例3】実施例6において、有機層と陰極の間に銀分布層を設けないこと以外は、実施例6と同様にして素子を作製した。この素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、実施例6と比較し、全発光面積 0.1 cm^2 当りの未発光部分の占める割合は 11% と拡大し、 10 mA/cm^2 の電流密度で発光させた時の輝度も 60 cd/m^2 とかなり低下した。

【0038】

【実施例7】実施例1において、有機層と陰極の間に設ける銀分布層の平均膜厚を 20 Å にし、さらに陰極材料として、サマリウムを 300 Å さらにその上に保護層として銀を 2000 Å 蒸着積層する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\text{ }\mu\text{m}^2$ 当たりの平均空隙率は 85% であった。この素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1 cm^2 当りの未発光部分の占める割合は 0.1% であり、 10 mA/cm^2 の電流密度で発光させた時の輝度は 110 cd/m^2 と高い発光効率を示した。

【0039】

【実施例8】ITOガラス〔HOYA (株) 製〕をアセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置〔センエンジエアリング (株) 製 PL-10-110〕で5分間洗浄した。このITOガラス上に、正孔移動供与剤としてポリ (N-ビニルカルバゾール) 1重量部、電子移動供与剤として2,5-ビス (1-ナフチル) -1,3,4-オキサジアゾール0.9重量部、蛍光物質であるルブレン0.02重量部を含む1,2-ジ

クロルエタン溶液からの浸漬塗工により 1200 Å の厚さに発光層を形成した。ついでその発光層の上に膜厚を水晶振動子でモニターしながら平均膜厚 80 Å になるように銀分布層を蒸着する。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\text{ }\mu\text{m}^2$ 当たりの平均空隙率は 40.5% であった。次に陰極材料としてYbを 400 蒸着し、さらにその上にアルミニウム 1000 Å と金 2000 Å を積層した保護層を蒸着により設けた。この際、素子の発光面積はシャドーマスクを介して 0.1 cm^2 の面積に規定した。このようにして作製した素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると黄色に発光し、全発光面積 0.1 cm^2 当りの未発光部分の占める割合は 0.1% であり、 10 mA/cm^2 の電流密度で発光させた時の輝度は 120 cd/m^2 と高い発光効率を示した。

【0040】

【実施例9】ITOガラス〔HOYA (株) 製〕上に、正孔注入輸送層としてN, N-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを、 3×10^{-6} トールの真空中で 150°C に加熱し 750 Å の厚さに蒸着した。次いで発光層として、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸-ビス-(2', 6'-ジイソプロピルアニリド) (BAS F社製) を、 1.2×10^{-6} トールの真空中で 270°C に加熱し、 800 Å の厚さに蒸着した。次いでその発光層の上に膜厚を水晶振動子でモニターしながら、平均膜厚 50 Å になるように銀分布層を蒸着する。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\text{ }\mu\text{m}^2$ 当たりの平均空隙率は 62.5% であった。さらにその上に陰極材料としてインジウムと銀の原子比が $10:1$ になるように 2000 Å 蒸着した。さらに、その上に保護層としてアルミニウムを 1000 Å 蒸着積層した。この際、素子の発光面積は、シャドーマスクを介して 0.1 cm^2 の面積に規定した。このようにして作製した素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1 cm^2 当りの未発光部分の占める割合は 0.2% であり、 10 mA/cm^2 の電流密度で発光させた時の輝度は 120 cd/m^2 と高い発光効率を示した。

【0041】

【実施例10】ITOガラス〔HOYA (株) 製〕上に、正孔注入輸送層としてN, N-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを、 3×10^{-6} トールの真空中で 150°C に加熱し 750 Å の厚さに蒸着した。次いで発光層として、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウムを 2.3×10^{-6} トールの真空中で 208°C に加熱し、 425 Å の厚さに蒸着した。次いで、その上に

正孔阻止層としてトリス（5，7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを 2.5×10^{-6} トールの真空度で 250°C に加熱し、 400\AA の厚さに蒸着した。ついでその正孔阻止層の上に、膜厚を水晶振動子でモニターしながら、平均膜厚 10\AA になるように銀分布層を蒸着する。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ 当たりの平均空隙率は 93% であった。さらにその上に陰極材料としてアルミニウムと銀の原子比が $10:1$ になるように 2500\AA 蒸着した。この際、素子の発光面積は、シャドーマスクを介して 0.1cm^2 の面積に規定した。このようにして作製した素子にITOガラスを陽極として、窒素気流下で直流電圧を印加すると緑色に発光し、全発光面積 0.1cm^2 当りの未発光部分の占める割合は 0.1% であり、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で発光させた時の輝度は $150\text{cd}/\text{m}^2$ と高い発光効率を示した。

【0042】以下の実施例11~20は、実施例1~10で作製した素子の一定電流密度における連続発光テストの結果である。

【0043】

【実施例11】実施例1で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の一定電流密度で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.65 倍であった。

【0044】

【実施例12】実施例2で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.70 倍であった。

【0045】

【実施例13】実施例3で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.65 倍であった。

【0046】

【実施例14】実施例4で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.20 倍であった。

【0047】

【実施例15】実施例5で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.30 倍であった。

【0048】

【実施例16】実施例6で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.50 倍であった。

【0049】

【実施例17】実施例7で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.50 倍であった。

【0050】

【実施例18】実施例8で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.55 倍であった。

【0051】

【実施例19】実施例9で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.65 倍であった。

【0052】

【実施例20】実施例10で作製した素子を、窒素気流下、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、200時間連続発光後の発光面積は初期発光面積の 0.70 倍であった。表1に上記連続発光安定性における200時間後の発光面積残存率の結果をまとめて示す。この結果から、陰極材料として仕事関数が大きく、化学的に安定な金属を選択すれば連続発光時の発光面積減少を抑制することができることがわかる。

【0053】

【実施例21】ITOガラス〔HOYA（株）製〕を、アセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置〔センエンジニアリング（株）製PL-10-110〕で5分間洗浄した。図3に示すように、この陽極となるITOガラス上に、正孔移動供与剤としてポリ（N-ビニルカルbazol）〔BASF社製、Luvican M170〕1重量部、電子移動供与剤としてペリレン 0.12 重量部、蛍光物質として3-（2'-ベンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン6） 0.02 重量部を含む1、2-ジクロロエタン溶液からの浸漬塗工により 1000\AA の厚さに有機層1を形成した。ついでその有機層1の上に、膜厚を水晶振動子（MAXTEK社 P/N103200 QTY-5）でモニターしながら、平均膜厚 3\AA になるように銀分布層1を蒸着する。このとき、銀分布層1を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ （ $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ ）当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は 98% であった。〔部位1と呼ぶ〕

一方、両面ITOガラス（ガラスの表裏の両面にITOを有する）をアセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置〔センエンジニアリング（株）製PL-10-110〕で5分間洗浄した。この両面ITOガラス上の甲面に、正孔移動供与剤としてポリ（N-ビニルカルbazol）1重量部、電子移動供与剤として2、

5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール0.9重量部、蛍光物質であるルブレン0.02重量部を含む1,2-ジクロロエタン溶液からの浸漬塗工により1200Åの厚さに有機層2を形成した。ついでその有機層2の上に膜厚を水晶振動子でモニターしながら平均膜厚80Åになるように銀分布層2を蒸着する。このとき、銀分布層2を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$) 当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は40.5%であった。さらにその表面に陰極として片面ITOガラスのITO側を銀分布層2と接触させる向きで載せる。〔部位2と呼ぶ〕

そして、最後に部位1の銀分布層1と部位2の両面ITOガラスの乙面を接触させ素子を完成する。この多層型素子の中心に位置する両面ITOガラスを基準電圧(0V)に設定し、部位1のITOにプラスの直流電圧を、部位2のITOにマイナスの直流電圧を印加したところ、部位1からの緑色発光(C-6発光)と部位2からの黄色(ルブレン発光)が重畳した発光が得られた。このように、多層型の素子を作製することにより様々な発光色を得ることができ、フルカラーも可能である。(詳細は図3参照)

【0054】

【実施例22】よく洗浄したITOガラス(松崎真空製、 $30\Omega/\square$)上に、真空蒸着法で電子受容性物質である銅フタロシアニン(CuPc)を約300Åの厚さで、次いで電子供与性物質であるN,N'-ジメチル-3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド

を約500Åの厚さで設け、ついでその上に膜厚を水晶振動子(MAXTEK社 P/N103200 QTY-5)でモニターしながら、平均膜厚10Åになるように銀分布層を蒸着する。このとき、銀分布層を走査型電子顕微鏡で観察したところ銀は島状に分布しており、 $0.25\mu\text{m}^2$ ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$) 当たり銀が存在しない空隙部分の面積の割合は93%であった。さらにその上にAlを真空蒸着した。ITOとAlがなす面積は 0.25cm^2 とした。2つの電極に銀ペーストにてリード線を取り付け、この素子のITO側に、 $75\text{mW}/\text{cm}^2$ の白色光を照射しながら、 $6\text{mV}/\text{s}$ で掃引される電圧を印加して変換効率を測定したところ $V_{oc}=0.43\text{V}$ 、 $J_{sc}=0.91\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $ff=0.45$ となり変換効率が0.235%と島状の銀を設けることにより光起電力装置の性能を向上させることができた。

【0055】

【比較例4】実施例22において、島状の銀分布層を設けないこと以外は、実施例22と同様にして素子を作製した。この素子のITO側に $75\text{mW}/\text{cm}^2$ の白色光を照射しながら、 $6\text{mV}/\text{s}$ で掃引される電圧を印加して変換効率を測定したところ $V_{oc}=0.31\text{V}$ 、 $J_{sc}=0.19\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $ff=0.33$ となり変換効率が0.026%と明らかに実施例22より性能が悪かった。

【0056】

【表1】

	陰 極 (A)	面積残存率※1
実施例11	Ag (3) / Al (1500)	0.65
実施例12	Ag (10) / Au (2000)	0.70
実施例13	Ag (30) / Cu (1800)	0.65
実施例14	Ag (250) / Mg (2500)	0.20
実施例15	Ag (1.5) / Sm (3000)	0.30
実施例16	Ag (3) / Mg-Ag (3200)	0.50
実施例17	Ag (20) / Sm (300) / Ag (2000)	0.50
実施例18	Ag (80) / Yb (400) / Ag (1000) / Au (2000)	0.55
実施例19	Ag (50) / In-Ag (2000) / Al (1000)	0.65
実施例20	Ag (10) / Al-Ag (2500)	0.70

※1：窒素気流下で実施例1～10で作製した素子を一定電流密度10mA/cm²の条件で200時間、連続発光させた後の発光面積の初期発光面積に対する割合

【0057】

【発明の効果】本発明は、素子の動作過程において電極と機能層の界面でキャリア移動過程をとまなう素子において、島状の銀分布層を少なくとも一方の電極と機能層の界面に設けることにより、円滑なキャリア移動を可能とし、その結果として、従来より優れた動作性能、動作安定性、信頼性を有する有機膜素子を提供するものである。機能層としては多種多様なものを用いることが可能であるが、特に効果の大きい有機膜素子として有機EL素子や太陽電池やホトダイオードを挙げることができ

る。たとえば、有機のEL素子においては、発光時の未発光部分が少なく、発光の均一性に優れ、しかも高効率な有機のEL素子を提供する。

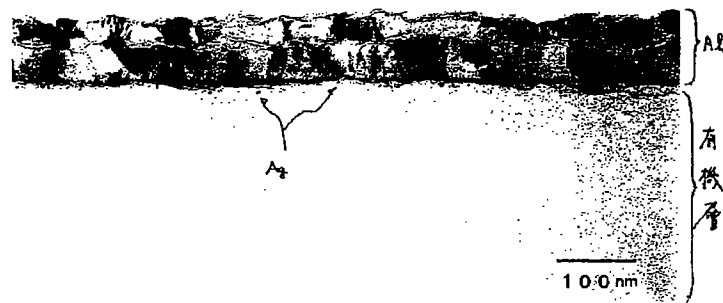
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例8、18における銀分布層（平均膜厚80Å）の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

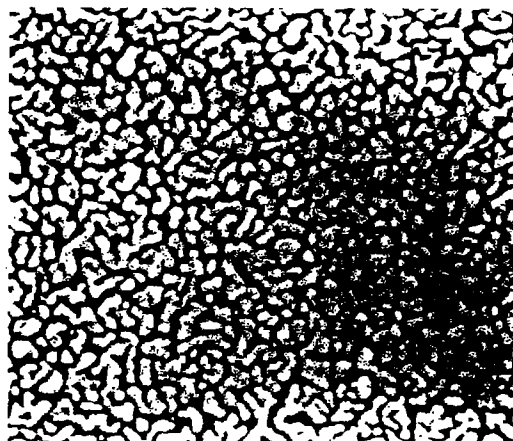
【図2】実施例1における銀分布層（平均膜厚3Å）の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例21の多層型素子の断面説明図である。

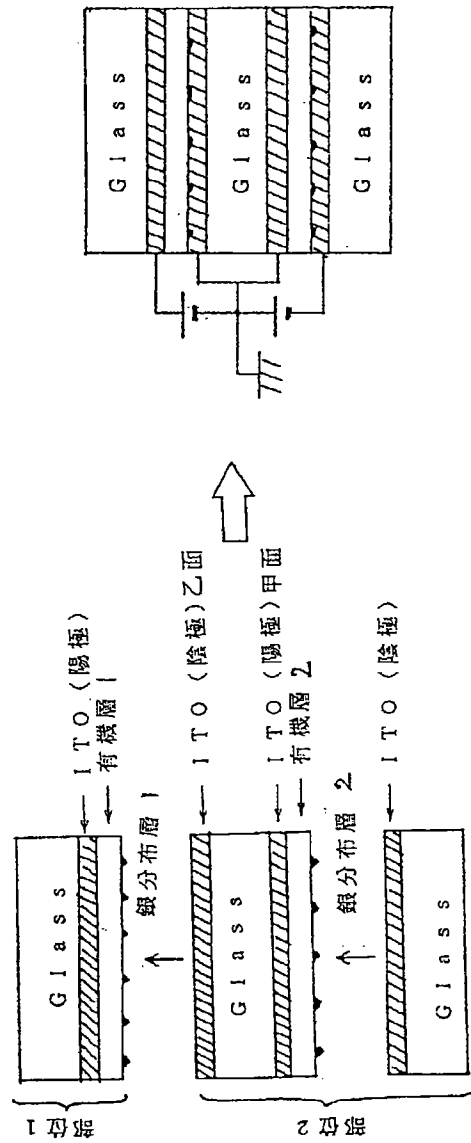
【図2】



【図1】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成5年8月23日

【手続補正1】

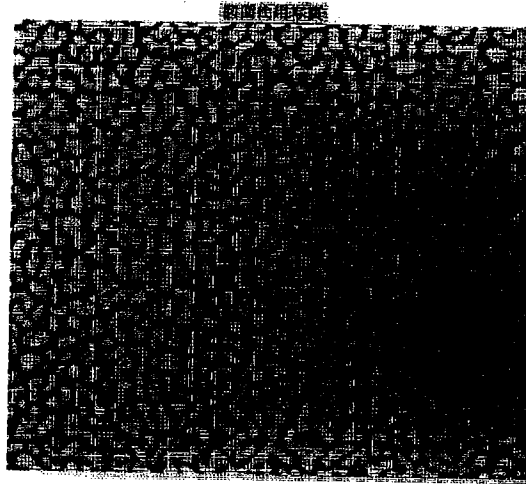
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

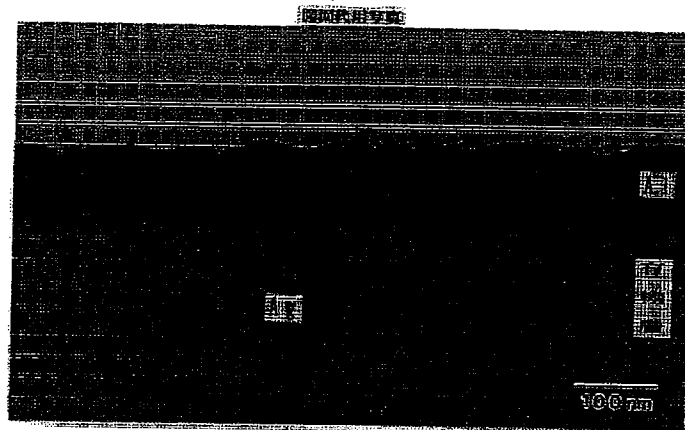
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H01L 31/0344

// C09K 11/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9159-4H